

## PREPARATION OF CHROMIUM OXIDE PIGMENT WITH REDUCED CHROMIUM CONTENT (VI)

**Publication number:** WO2004026968

**Publication date:** 2004-04-01

**Inventor:** GRIZZO SERGE (FR); SEU-SALERNO MARTINE (FR); DESMARTHON EMILIE (FR)

**Applicant:** LCW LES COLORANTS WACKHERR (FR); GRIZZO SERGE (FR); SEU-SALERNO MARTINE (FR); DESMARTHON EMILIE (FR)

**Classification:**

- **international:** A61K8/19; C01G37/02; C09C1/34; C09C3/06; A61K8/19; C01G37/00; C09C1/34; C09C3/06; (IPC1-7): C09C1/34; C01G37/02

- **European:** C01G37/02; C09C1/34D

**Application number:** WO2003FR02753 20030918

**Priority number(s):** FR20020011619 20020919

**Also published as:**

 US2006182698 (A1)  
 FR2844800 (A1)  
 AU2003276355 (A1)

**Cited documents:**

 US5167708  
 US4127643  
 US4456486

[Report a data error here](#)

### Abstract of WO2004026968

The invention relates to a method for preparing pigmentary composition of particles based on hydrated chromium oxide for cosmetic use in which chromium is embodied in the form of chromium (VI) in a quantity equal to or higher than 5 ppm with respect to a total mass of said particles (p). The inventive method comprises a stage (E) which consists in putting in contact (a) the particles (p0), which are based on hydrated chromium oxide and have a chromium (VI) content ranging from 20 to 1000 ppm of the total mass of said particles (p0), and (b) an iron compound (II).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 avril 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/026968 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C09C 1/34, C01G 37/02

(74) Mandataires : BERNASCONI, Jean etc.; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002753

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 18 septembre 2003 (18.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 02/11619 19 septembre 2002 (19.09.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : LCW - LES COLORANTS WACKHERR [FR/FR]; 7, rue de l'Industrie, F-95310 Saint Ouen L'Aumone (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GRIZZO, Serge [FR/FR]; LCW, 7-9, rue de l'Industrie, F-95310 Saint Ouen L'Aumone (FR). SEU-SALERNO, Martine [FR/FR]; LCW, 7-9, rue de l'Industrie, F-95310 Saint Ouen L'Aumone (FR). DESMARTHON, Emilie [FR/FR]; LCW, 7-9, rue de l'Industrie, F-95310 SAINT OUEN L'AUMONE (FR).

Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PREPARATION OF CHROMIUM OXIDE PIGMENT WITH REDUCED CHROMIUM CONTENT (VI)

(54) Titre : PREPARATION DE PIGMENTS D'OXYDE DE CHROME A TENEUR REDUITE EN CHROME (VI)

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing pigmentary composition of particles based on hydrated chromium oxide for cosmetic use in which chromium is embodied in the form of chromium (VI) in a quantity equal to or higher than 5 ppm with respect to a total mass of said particles (p). The inventive method comprises a stage (E) which consists in putting in contact (a) the particles (p<sub>0</sub>), which are based on hydrated chromium oxide and have a chromium (VI) content ranging from 20 to 1000 ppm of the total mass of said particles (p<sub>0</sub>), and (b) an iron compound (II).

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation de compositions pigmentaires de particules à base d'oxyde de chrome hydraté, adaptées à une utilisation en cosmétique, dans lesquelles le chrome présent à l'état de chrome (VI) représente au plus 5 ppm par rapport à la masse totale desdites particules (p). Ce procédé comprend une étape (E) consistant à mettre en contact: (a) des particules (p<sub>0</sub>) à base d'oxyde de chrome hydraté, présentant une teneur en chrome (VI) comprise entre 20 et 1000 ppm par rapport à la masse totale desdites particules (p<sub>0</sub>) ; et (b) un composé du fer (II).

WO 2004/026968 A1

Préparation de pigments d'oxyde de chrome  
à teneur réduite en chrome (VI)

5 La présente invention a trait à la préparation de compositions pigmentaires à base de particules d'oxyde de chrome hydraté, à teneur réduite en chrome (VI), destinée en particulier à la préparation de compositions à usage cosmétique.

10 Les pigments d'oxyde de chrome, et en particulier les pigments d'oxyde de chrome hydratés, sont des pigments largement connus et utilisés, en particulier dans le domaine des peintures. Ces pigments, souvent désignés sous le nom de "verts de chrome" (oxyde de chrome anhydre) ou de "vert émeraude" (oxyde de chrome hydraté), sont des particules d'oxyde de chrome présentant une coloration verte très prononcée.

15 Toutefois, s'ils présentent des propriétés colorantes particulièrement intéressantes, les pigments vert d'oxyde de chrome actuellement connus renferment par ailleurs des quantités importantes en chrome (VI), principalement sous la forme d'ions chromates ( $\text{CrO}_4^{2-}$  ou  $\text{HCrO}_4^-$ , par exemple). Généralement, dans ces pigments, le chrome (VI) est présent en 20 une teneur de plus de 100 ppm par rapport à la masse totale de la composition, cette teneur en chrome (VI) étant le plus souvent au moins comprise entre 200 et 500 ppm.

25 Compte tenu de la forte toxicité du chrome (VI), les pigments d'oxyde de chrome usuels sont par conséquent inadaptés à une mise en œuvre à titre de colorants dans le domaine cosmétique. A ce sujet, on pourra notamment se référer à la directive CEE 76/768 et à son annexe IV, relative à l'utilisation des matières colorantes utilisées en cosmétique, qui stipule qu'un pigment à base d'oxyde de chrome (colour index : 77289) doit être exempt d'ions chromate pour être utilisable en cosmétique.

30

Or, les inventeurs ont maintenant découvert qu'en traitant des pigments d'oxyde de chrome de type usuel par un réducteur à base de fer (II),

il est possible de réduire quantitativement le chrome (VI) en chrome (III), et d'obtenir des pigments présentant une teneur en chrome (VI) suffisamment réduite pour permettre leur mise en œuvre dans des compositions cosmétiques.

5                   Sur la base de ces découvertes, un but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation de compositions pigmentaires à base d'oxyde de chrome hydraté, non toxiques et non irritantes, utilisables en particulier dans l'industrie cosmétique.

10                  Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition pigmentaire comprenant des particules (p) à base d'oxyde de chrome, dans laquelle le chrome présent à l'état de chrome (VI) représente au plus 5 ppm par rapport à la masse totale des particules (p), ledit procédé comprenant une étape (E) consistant à mettre en contact :

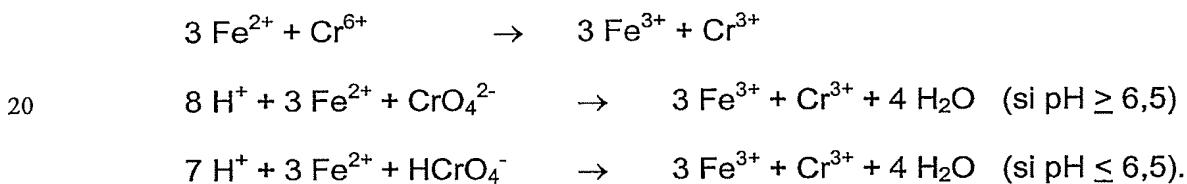
15                  (a) des particules (p<sub>0</sub>) à base d'oxyde de chrome hydraté présentant une teneur en chrome (VI) comprise entre 20 et 1000 ppm (de préférence entre 100 et 800 ppm et, avantageusement entre 200 et 500 ppm) par rapport à la masse totale desdites particules (p<sub>0</sub>) ; et  
(b) un composé du fer (II), généralement sous la forme d'une solution aqueuse.

20                  Les particules (p<sub>0</sub>) mises en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent être choisies parmi la plupart des pigments à base d'oxyde de chrome hydratés connus de l'état de la technique. Toutefois, on préfère en général que les particules (p<sub>0</sub>) mises en œuvre aient des dimensions moyennes comprises entre 1 et 20 microns, ces dimensions étant de préférence inférieures ou égales à 10 microns (et avantageusement inférieures ou égales à 5 microns), la taille des particules (p<sub>0</sub>) pouvant typiquement être comprise entre 3 et 4 microns. La taille moyenne des particules primaires des particules (p<sub>0</sub>) est, en général, de l'ordre de 100 nm.

30                  Le procédé de l'invention consiste à effectuer une réduction des espèces chrome (VI) présentes à l'état de traces dans les particules (p<sub>0</sub>) par le

composé du fer (II) qui joue le rôle de réducteur. Dans ce cadre, le chrome (VI) est réduit de façon quantitative sous la forme de chrome (III) et le fer (II) est oxydé sous la forme de fer (III) (on observe en général une formation de Cr(OH)<sub>3</sub> ou d'hydroxydes mixtes de chrome (III) et de fer (III)), ce par quoi on 5 parvient à réduire la teneur en chrome (VI) au sein des particules à une valeur inférieure ou égale à 5 ppm (le plus souvent à une valeur inférieure ou égale à 1 ppm, cette valeur étant avantageusement inférieure ou égale à 0,1 ppm, et dans les cas les plus préférentiels, inférieure ou égale à 0,01 ppm) par rapport à la quantité totale de chrome présent au sein des particules. Dans ce cadre, il 10 est généralement préférable que les particules ( $p_0$ ) aient une teneur initiale en chrome (VI) inférieure ou égale à 750 ppm, avantageusement au plus égale à 500 ppm (cette teneur en chrome (VI) initiale étant typiquement comprise entre 200 et 500 ppm), mais le procédé de l'invention permet de traiter aisément des particules présentant une teneur en chrome (VI) allant jusqu'à 1000 ppm.

15 Sans vouloir être lié en aucune manière à une théorie particulière, il semble pouvoir être avancé que le processus de réduction mis en œuvre selon l'invention met en œuvre, entre autres, une ou plusieurs des réactions suivantes :



Notamment de façon à réaliser la réaction de réduction de façon optimale, on préfère que, dans le procédé de l'invention, le ratio molaire du fer (II) mis en œuvre, rapporté au chrome (VI) initialement compris dans les particules ( $P_0$ ) soit supérieur au ratio théorique de 3:1 Ainsi, ce ratio est de 25 préférence compris entre 4 : 1 et 6 : 1. Avantageusement, ce ratio est supérieur ou égal à 4,5 : 1, et on préfère, le plus souvent, que ce ratio reste inférieur ou égal à 5,5 : 1. Typiquement, ce ratio peut ainsi être de l'ordre de 5 : 1 (à savoir, 30 le plus souvent entre 4,8:1 et 5,2:1).

Le plus souvent, le composé du fer (II) mis en œuvre dans le procédé de préparation de l'invention est un sel de fer possédant des propriétés réductrices. De façon particulièrement avantageuse, le composé du fer (II) mis en œuvre est le sulfate de fer (II).

5 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'étape (E) du procédé de l'invention consiste à disperser les particules ( $p_0$ ) dans une solution (généralement dans de l'eau), de préférence à raison de 150 à 300 g de particules par litre (et avantageusement à raison de 200 à 250 g de particules par litre), puis à additionner à la dispersion obtenue une solution aqueuse du composé du fer (II) (généralement du sulfate de fer (II)). La concentration de la solution en fer (II) additionnée est naturellement à adapter de façon à respecter un ratio Fe(II) introduit / Cr(VI) initial dans les gammes précitées. Dans le cadre de cette variante particulière, on préfère que la dispersion aqueuse des particules ( $p_0$ ) ait un pH compris entre 5 et 9, et de préférence compris entre 5 et 6. De même, on préfère que la solution aqueuse des composés du fer (II) (généralement une solution de sulfate de fer (II)) ait un pH compris entre 5 et 9, et avantageusement entre 5 et 6.

10

15

20 Dans le cas le plus général, on préfère que la réaction du composé du fer (II) sur les particules ( $p_0$ ) soit mise en œuvre à un pH compris entre 5 et 9, ce pH restant de préférence inférieur ou égal à 6. Dans ce cadre, les inventeurs ont mis en évidence que, dans la gamme de pH compris entre 5 et 9, la vitesse de réduction des espèces chrome (VI) en chrome (III) augmente lorsque le pH diminue.

25

En règle générale, il est préférable que l'étape (E) de mise en contact des particules ( $p_0$ ) et du composé du fer (II) soit conduite pendant une durée au moins égale à 5 h, et avantageusement au moins égale à 6 h, mais des résultats intéressants peuvent toutefois être obtenus avec des temps de réaction plus faibles.

30

Les compositions pigmentaires qui peuvent être obtenues selon le procédé de la présente invention comprennent des particules (p) à base d'oxyde de chrome hydraté, dans laquelle le chrome présent à l'état de chrome (VI) représente au plus 5 ppm (de préférence moins de 1 ppm, 5 avantageusement moins de 0,1 ppm et encore plus avantageusement moins de 0,01 ppm) par rapport à la masse totale des particules (p) présentes au sein de ladite composition.

Par "composition pigmentaire comprenant des particules (p) à base d'oxyde de chrome hydraté", on entend désigner, au sens de la présente 10 description, toute composition comprenant des particules (p) à base d'un oxyde de chrome de formule  $(Cr_2O_3, nH_2O)$ , où n désigne un nombre compris entre 1 et 5 et de préférence entre 2 et 3.

Ainsi, une composition pigmentaire obtenue selon le procédé de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'une poudre 15 comprenant les particules (p), éventuellement en association avec d'autres constituants tels que, par exemple, d'autres particules pigmentaires, ou bien encore des additifs, cette poudre se présentant de préférence sous la forme d'une poudre essentiellement constituée par les particules (p). Dans le cas où 20 les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'une poudre, elles comprennent en général du chrome (VI) à raison d'au plus 5 ppm par rapport à la masse totale de la composition et, de préférence à raison d'au plus 1 ppm, avantageusement à raison d'au plus 0,1 ppm, et encore plus préférentiellement à raison d'au plus 0,01 ppm par rapport à la masse totale de 25 la composition. Cette teneur peut encore être inférieure dans des compositions pulvérulentes comprenant d'autres constituants que les particules (p).

Les compositions pigmentaires obtenues selon l'invention peuvent également se présenter sous la forme de dispersions comprenant les particules (p) en suspension au sein d'un solvant (en général de l'eau ou un mélange 30 hydro-alcoolique, le cas échéant). Dans le cas où la composition selon l'invention se présente sous la forme d'une dispersion au sein d'un milieu solvant, l'extrait sec de ces compositions (à savoir le solide obtenu après

évaporation ou élimination du milieu solvant) contient le plus souvent au plus 5 ppm de chrome (VI) par rapport à la masse totale dudit extrait sec (et de préférence une quantité inférieure ou égale à 1 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 0,1 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,01 ppm).

De façon générale, les compositions obtenues selon l'invention sont adaptées à une utilisation en cosmétique au sens de la directive CEE 76/768 (Annexe IV).

10 Les particules (p) à base d'oxyde de chrome présentes dans les compositions obtenues selon l'invention comprennent de préférence au moins 75 % en masse, en général entre 75 et 80 % en masse d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les particules (p) comprennent de façon caractéristique de l'eau, en général au moins 15 % en masse (et le plus souvent entre 15 et 18% en 15 masse).

20 Par ailleurs, les particules (p) présentes dans une composition obtenue selon l'invention ont, de façon générale, des dimensions moyennes comprises entre 0,05  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ . De préférence, les particules de l'invention ont des dimensions supérieures ou égales à 0,5  $\mu\text{m}$ , et avantageusement au moins égales à 0,8  $\mu\text{m}$ . On préfère toutefois le plus souvent que ces dimensions restent inférieures ou égales à 5  $\mu\text{m}$ , et de préférence inférieures ou égales à 3  $\mu\text{m}$ . Typiquement, les particules (p) peuvent avoir des dimensions moyennes comprises entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ .

25

30 D'autre part, les particules (p) présentes dans une composition obtenue selon l'invention ont en général une surface spécifique comprise entre 90 et 150  $\text{m}^2/\text{g}$ , cette surface spécifique étant de préférence au moins égale à 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , et avantageusement au moins égale à 110  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette surface spécifique peut typiquement être comprise entre 110 et 120  $\text{m}^2/\text{g}$ .

En particulier compte tenu de leur faible teneur en chrome (VI), les compositions pigmentaires obtenues selon le procédé de l'invention peuvent notamment être utilisées pour la préparation de formulations cosmétiques.

5 Ainsi, de façon non limitative, ces compositions peuvent par exemple être mises en œuvre pour la préparation de fards, de mascaras, de compositions pour eye-liners, ou bien encore pour des compositions de correcteurs de teint.

Différentes caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront de façon encore plus nette au vu de l'exemple illustratif exposé ci-après.

### ***EXEMPLE***

Une composition pigmentaire constituée de particules d'oxyde de chrome hydraté, où la taille moyenne des particules primaires est égale à 100 nm, et comprenant 75 % en masse d'oxyde de chrome et 150 ppm de chrome (VI) a été traitée selon le procédé de la présente invention.

Pour ce faire, on a réalisé une dispersion de 250 g de composition pigmentaire définie ci-dessus dans un litre d'eau. On a laissé cette dispersion sous agitation et on a acidifié la dispersion obtenue par addition d'acide faible jusqu'à obtenir un pH égal à 6. On a par ailleurs réalisé une solution de sulfate de fer (II), de concentration égale à 10 g/L.

On a ajouté 100 mL de la solution de sulfate de fer ainsi obtenue en une fois et on a laissé le milieu réalisé sous agitation pendant 5 heures.

25 Suite à ce traitement, on a filtré le milieu obtenu, et on a lavé le filtrat plusieurs fois avec 1 litre d'eau jusqu'à élimination des sels obtenus. Le solide obtenu a été séché puis broyé.

30 A l'issue de ces différents traitements, on a obtenu une composition pigmentaire constituée de particules ayant une taille moyenne des particules primaires égale à 100 nm, et caractérisée par une teneur en chrome (VI)

inférieure à 2 ppm par rapport à la masse totale de la composition sèche obtenue.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition pigmentaire comprenant des particules (p) à base d'oxyde de chrome, dans laquelle le chrome présent à l'état de chrome (VI) représente au plus 5 ppm par rapport à la masse totale des particules (p), ledit procédé comprenant une étape (E) consistant à mettre en contact :
  - 5 (a) des particules ( $p_0$ ) à base d'oxyde de chrome hydraté, présentant une teneur en chrome (VI) comprise entre 20 et 1000 ppm par rapport à la masse totale desdites particules ( $p_0$ ) ; et
  - 10 (b) un composé du fer (II).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules ( $p_0$ ) mises en œuvre dans le procédé ont des dimensions moyennes comprises entre 1 et 20 microns.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, caractérisé en ce que le ratio molaire du fer (II) mis en œuvre, rapporté au chrome (VI) initialement compris dans les particules ( $p_0$ ) est compris entre 4 : 1 et 6 : 1.
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé du fer (II) est le sulfate de fer (II).
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la réaction du composé de fer (II) mise en œuvre a un pH compris entre 5 et 9.
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour la préparation d'une composition pigmentaire destinée à une utilisation dans une formulation cosmétique.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/02753A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09C1/34 C01G37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09C C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>°</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 167 708 A (MESSER DIETER ET AL) 1 December 1992 (1992-12-01) column 2, line 3-31; claims 1-4; examples 2,7,9,11 -----	1-6
A	US 4 127 643 A (CARLIN WILLIAM W) 28 November 1978 (1978-11-28) column 3, line 23 -column 4, line 14; claim 1 -----	1-6
A	US 4 456 486 A (BERNHARD HORST) 26 June 1984 (1984-06-26) column 3, line 44-51; claims 1,2 column 5, line 2-6 -----	1-6

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 2004

Date of mailing of the international search report

01/03/2004

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wengeler, H

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

 International application No  
 PCT/FR 03/02753

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5167708	A 01-12-1992	DE 4110880 C1 DE 59201564 D1 EP 0507174 A1 ES 2069335 T3 JP 2865940 B2 JP 5170447 A MX 9201430 A1		03-12-1992 13-04-1995 07-10-1992 01-05-1995 08-03-1999 09-07-1993 01-10-1992
US 4127643	A 28-11-1978	DE 2846978 A1 IT 1099448 B ZA 7805537 A		10-05-1979 18-09-1985 28-05-1980
US 4456486	A 26-06-1984	DE 3137808 A1 BR 8205542 A CA 1184003 A1 CS 233732 B2 EP 0075755 A2 ES 8306497 A1 IN 157834 A1 JP 58069258 A ZA 8206930 A		31-03-1983 30-08-1983 19-03-1985 14-03-1985 06-04-1983 01-09-1983 05-07-1986 25-04-1983 30-11-1983

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 03/02753

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C09C1/34 C01G37/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C09C C01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 167 708 A (MESSER DIETER ET AL) 1 décembre 1992 (1992-12-01) colonne 2, ligne 3-31; revendications 1-4; exemples 2,7,9,11 ---	1-6
A	US 4 127 643 A (CARLIN WILLIAM W) 28 novembre 1978 (1978-11-28) colonne 3, ligne 23 -colonne 4, ligne 14; revendication 1 ---	1-6
A	US 4 456 486 A (BERNHARD HORST) 26 juin 1984 (1984-06-26) colonne 3, ligne 44-51; revendications 1,2 colonne 5, ligne 2-6 ----	1-6



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### ° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wengeler, H

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/02753

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5167708	A 01-12-1992	DE	4110880 C1	03-12-1992
		DE	59201564 D1	13-04-1995
		EP	0507174 A1	07-10-1992
		ES	2069335 T3	01-05-1995
		JP	2865940 B2	08-03-1999
		JP	5170447 A	09-07-1993
		MX	9201430 A1	01-10-1992
US 4127643	A 28-11-1978	DE	2846978 A1	10-05-1979
		IT	1099448 B	18-09-1985
		ZA	7805537 A	28-05-1980
US 4456486	A 26-06-1984	DE	3137808 A1	31-03-1983
		BR	8205542 A	30-08-1983
		CA	1184003 A1	19-03-1985
		CS	233732 B2	14-03-1985
		EP	0075755 A2	06-04-1983
		ES	8306497 A1	01-09-1983
		IN	157834 A1	05-07-1986
		JP	58069258 A	25-04-1983
		ZA	8206930 A	30-11-1983